

⑯ Anmelder:
RMH Polymers GmbH & Co. KG, 06258 Schkopau,
DE
⑯ Vertreter:
Pauling, H., Dipl.-Wirts.-Ing.(FH)Pat.-Ing.Dipl.-Jur.,
Pat.-Anw., 06108 Halle

⑯ Erfinder:
Gebauer, Manfred, Dr., 06179 Angersdorf, DE;
Hüfflein, Karlheinz, 70563 Stuttgart, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Sterilisierbares, hautverträgliches Haftklebeband
⑯ Selbstklebende Bänder auf der menschlichen Haut sind u. a. als Pflaster, Verbandstoffe und Mehrweg-OP-Abdecktücher im medizinischen Bereich weit verbreitet. Als Trägermaterial für solche selbstklebenden Bänder sind Polyester- und Polyurethanfolien, Papier- und Textilmaterialien bekannt, welche mit druckempfindlichen Haftklebern beschichtet sind - die hautverträglich sein müssen. Hinsichtlich des Waschvorganges von textilen OP-Abdecktüchern bestehen strenge Anforderungen. Vielfach ist der Klebebandträger lediglich dispergierbar und nicht vollständig in Wasser oder einer Waschlauge auflösbar - d. h. eine aufwendige Entfernung ist danach erforderlich. Das neue Haftklebeband soll hautverträglich, physiologisch unbedenklich, problemlos sterilisierbar sein und sich im Waschvorgang vollständig auflösen. Erfindungsgemäß besteht das Haftklebeband aus einem polymeren Trägermaterial (A) auf Polyacrylatbasis, welches beidseitig mit einer Haftklebemischung (B), bestehend aus mehreren Formulierungen, versehen ist. Die erfindungsgemäßen Haftklebebänder sind vorteilhaftweise dort einzusetzen, wo während des Gebrauches eine Wasserresistenz, aber danach eine vollständige Auflösung mit vorgegebenen oder vorhandenen Aufbereitungstechnologien gefordert ist. Bevorzugt können sie für eine temporäre Fixierung von OP-Abdecktüchern eingesetzt werden. Sie verringern dort deutlich den kostenaufwendigen Einsatz von bisher üblichen Einwegmaterialien.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein sterilisierbares, hautverträgliches Haftklebeband mit einem polymeren Trägermaterial und beidseitig ausgerüstet mit einer druckempfindlichen Haftklebemasse, welches sich in alkalischem Milieu vollständig auflöst.

Klebebänder der genannten Art sind prinzipiell als sog. redispersierbare ein- oder doppelseitige Spleißbänder bekannt.

Selbstklebende Bänder für Verklebungen auf Teilen des menschlichen Körpers sind als Pflaster, Verbandstoffe und Abdeckmaterialien wie beispielsweise Inzisionsfolien in der Medizin weit verbreitet. Unter Inzisionsfolien sind mit Haftklebern beschichtete, transparente Folien zu verstehen, die in der Chirurgie zur Abdeckung von Operationsfeldern eingesetzt werden, um die Mikroorganismen der Hautflora zu fixieren und zu verhindern, daß sie in die offene Operationswunde gelangen. Die antimikrobakterielle Behandlung des Operationsfeldes durch Verklebung mit Inzisionsfolien ist somit eine sehr wichtige Prophylaxe gegen Wundinfektionen.

Als Trägermaterialien für selbstklebende Inzisionsfolien eignen sich handelsübliche Polyurethane aus endständige Hydroxygruppen enthaltenden, aliphatischen Polyester und Polylactonen, die durch Polyaddition mit aromatischen Diisocyanaten verknüpft werden. In die Copolymerisate können beispielsweise aliphatische Diole aus Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen als Kettenverlängerer eingebaut sein. Lineare, unverzweigte, hochpolymere Polyurethane vereinigen in sich die charakteristischen Merkmale von verformbaren Thermoplasten und kautschukelastischen Hochpolymeren. Sie zeigen nicht nur eine sehr gute Oxidations- und Alterungsbeständigkeit, sondern auch eine hervorragende Einreißfestigkeit und eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit.

Aus diesen hochmolekularen Polyurethanen, die in der Regel geringe Mengen Antioxidantien, Hydrolyseschutzmittel und Gleitmittel enthalten, lassen sich 20 bis 80 µm starke, gummielastische Folien extrudieren, die mit Haftklebern beschichtet werden können.

Um eine einwandfreie, medizinisch unbedenkliche Verklebung der Inzisionsfolien auf menschlicher Haut zu gewährleisten, muß der verwendete Haftkleber eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Er soll bei geringem Andruck sofort einen innigen Kontakt mit der Haut herstellen und so gut daran haften, daß sich nach der Inzision die Folie an den ausgeweiteten Schnittkanten der Operationswunde nicht ablöst. Neben einer starken Adhäsion muß der Haftkleber auch eine hohe Kohäsion aufweisen, damit er alle Bewegungen der Epidermis während der Operation nachvollziehen kann, ohne sich zu spalten. Er darf ferner keine Hautirritationen hervorrufen und soll nach mehrstündiger Operation mit der Folie leicht von der Haut abziehbar sein, ohne Kleberrückstände zu hinterlassen.

Wasserlöslich im eigentlichen Sinne ist nach dem Stand der Technik nur die Hafklebemasse, während das Trägermaterial in der Regel ungelöst oder bei mechanischer Einwirkung zerfasert (redispersiert) wird.

Die Wasserlöslichkeit des Haftklebstoffes beruht auf der Hydrophilie der in der Polymerkette eingebauten Segmente. Durch eine Kombination von verschiedenen mehr oder weniger wasserlöslichen Komponenten wird die vollständige Löslichkeit in Wasser sowohl im alkalischen bis neutralen wie auch im sauren pH-Bereich erzielt.

Eine Zugabe von wasserlöslichen Alkanolaminen erniedrigt die Glasumwandlungstemperatur des relativ harten Polymerisates und verleiht ihm eine sehr gute Anfaßklebkraft. Zwecks Erhöhung der Wasserlöslichkeit wird oft eine Neutralisation der Carboxylgruppen mittels Alkalien vorgenommen. Um die Anfaßklebrigkeits (Tack) zu steigern, können außerdem klebrigmachende Harze oder wasserlösliche Weichmacher zugesetzt werden.

Zur Lösung dieser Probleme wurden in der Patentliteratur verschiedene Wege aufgezeigt. So wurden in der EP 0 0415055 wasserlösliche, druckempfindliche Hauthaftkleber beschrieben. Diese bestehen aus dem Salz eines unvernetzten Copolymers aus einem aminogruppenhaltigen, monoäthylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomer und wenigstens einem Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure. Die Formulierung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie das Salz wenigstens einer höheren organischen Carbonsäure mit 8–20 Kohlenstoffatomen oder eines Gemisches einer solchen höheren Carbonsäure mit bis zu 30 Mol% (der anionischen Äquivalente) an mittleren Carbonsäuren ist und einen Anteil des aminogruppenhaltigen Monomers im Bereich von 30–80 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Copolymers) enthält und in der Salzform in Wasser löslich ist.

Die US 3 321 451 beschreibt abwaschbare Hauthaftkleber auf der Basis von Aminogruppenhaltigen (Meth)acrylat-Copolymeren, wobei die Amonigruppen teilweise als Salz eines Säureanions vorliegen.

In der US 3 121 021 und der DE 12 63 989 werden hautverträgliche Acrylatkleber für Gewebe- und Vliesbänder beschrieben. In der DE 19 34 710 sind wasserdampfdurchlässige Folien auf Basis von Polyacrylsäureestern und Polyurethanen als Haftklebebänder für Hautverklebungen offenbart. In der DE 32 11 277 sind Haftkleber auf Basis von Polyisopren und EPDM-Terpolymeren für Verbände und Pflaster beschrieben. In der EP 0 130 080 und der EP 0 258 753 sind Emulsionspolymerisationsverfahren für die Herstellung hautverträglicher Acrylathaftkleber angegeben. In der DE 40 01 714 wird eine auf feuchten Untergründen gut haftende Selbstklebemasse auf Gelantinebasis für medizinische Pflaster, Etiketten und Klebebänder erörtert. In der DE 42 07 657 sind Haftkleber auf Basis von Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren offenbart, in die medizinische Wirkstoffe eingearbeitet werden.

Ferner sind in der DE 40 07 637 wäßrige Polymerisatdispersionen beschrieben, die ein Gemisch aus einem Acrylsäureester-Acrylsäure-Copolymerisat mit einpolymerisierten Monomeren, wobei die Alkoholkomponente des Acrylsäureesters 2 bis 8 C-Atome aufweisen kann und das Copolymerisat 1 bis 5 Gew.-% Acrylsäure enthalten kann, und einem hydrierten Kolophoniumharzester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen in der Alkoholkomponente und außerdem einem organischen Isocyanat als üblichen Zusatzstoff besteht. Bei diesen Polymerisatdispersionen handelt es sich um Klebstoffe für Verpackungsklebebänder. Die US 44 13 080 beschreibt carboxylgruppenhaltige Copolymerisate auf Isooctylacrylat/Butylacrylat-Basis in Mischung mit wasserlöslichen Polyoxoethylenderivaten und Tallharztackifiern. Derartige Copolymerisate zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wasserlöslichkeit. Bei der Sterilisation bilden sich jedoch Abbauprodukte, was die physiologische Unbedenklichkeit gefährdet.

Wasserlösliche Haftklebemassen auf Basis von 2-Ethylhexylacrylat, Methacrylsäure und hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylaten beschreibt die EP 01 47 067. Diese Haftklebemassen besitzen eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit und lassen sich problemlos sterilisieren. Sie weisen jedoch eine mangelhafte Resistenz gegenüber Hautfeuchte auf, die

ihrer Einsatzmöglichkeiten stark einschränkt.

Wasserlösliche Klebemassen aufgebaut aus Vinylphosphonsäure, Acryl und Methacrylamid, Vinylsulphonsäure und Vinylphosphonateestern sind in der US 45 18 745 beschrieben. Sie sind beständig gegen Hautfeuchte, lassen sich einwandfrei sterilisieren und besitzen gute Wasserlöslichkeit. Aufgrund der relativ hohen Konzentration an Restmonomeren ist die Hautverträglichkeit und die physiologische Unbedenklichkeit in Frage gestellt. Wasserlösliche Haftkleber auf Polyvinylcarbonsäurebasis mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen Weichmacher (Molekularmasse unter 1000), die ggf mit einem Vernetzer vernetzt sind beschreibt die DE 38 25 527. Dieses Klebematerial enthält als Hauptbestandteile ein Copolymerisat aus beta-Acryloyloxypropionsäure mit anderen ungesättigten Verbindungen (z. B. Methacrylsäure) und ein Polyoxyalkylen sowie ggf weitere Komponenten wie Vernetzer, Lösemittel, Färbemittel, Füllstoffe und Alterungsinhibitoren.

Wasserlösliches Copolymerisat aus Vinylcarbonsäure, hydroxylgruppenhaltigem (Meth)acrylat, (Meth)acrylamid-Derivat und wenigstens einem Vinylcarbonsäuresalz beschreibt die DE 39 01 690. Die Masse wird mit einem wasserlöslichen Weichmacher beispielsweise aus der Gruppe der Polyoxyalkylene modifiziert.

Die dem Stand der Technik gemäß DE 38 25 527 und DE 39 01 690 entsprechenden "redispersierbaren" Haftklebebander eignen sich beispielsweise bevorzugt für die An längung von Papierbahnen, weisen aber entscheidende Nachteile bei Anwendungen im Hygienebereich auf, worunter die temporäre Fixierung von textilen Flächengebilden auf der menschlichen Haut verstanden wird. So ist eine gleich hohe spezifische Haftung auf der Haut wie auch auf den textilen Flächengebilde nicht gegeben. Besonders schwach ausgeprägt ist die Resistenz gegenüber der Hautfeuchte, die normalerweise zu einer Erweichung der wasserlöslichen Klebemasse bis hin zum Kohäsionsbruch führt. Die Rezeptierung üblicher wasserlöslicher Klebemassen berücksichtigte bislang auch nicht die beispielsweise vom Bundesgesundheitsamt vorgeschriebenen Waschbedingungen, die sich ganz erheblich von den Verhältnissen in einem Papierpulper unterscheiden.

Dies betrifft insbesondere textile Flächengebilde wie beispielsweise Abdecktücher für Operationen.

Besonders nachteilig fällt ins Gewicht, daß der Klebebandträger lediglich redispersierbar und nicht vollständig wasserlöslich ist, wodurch es zu einer Kontamination des gewaschenen textilen Flächengebildes mit Fasern kommt, die aus dem Klebebandträger stammen.

In der DE 41 26 230 wird ebenfalls ein sterilisierbares Haftklebeband beschrieben, das aus carboxylgruppenhaltigen Polymeren auf Acrylatbasis, wasserlöslichen Aminen, weichmachenden Harzen, carboxylgruppenhaltigen, nicht auf Acrylat basierenden Polymeren und Vernetzungsmitteln hergestellt wird. Besonders nachteilig ist, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymer in üblicher Weise durch radikalische Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt wird. Als Lösungsmittel wird je nach Monomerzusammensetzung Aceton oder ein Gemisch Aceton/2-Propanol im Verhältnis 1 : 1 empfohlen.

Lösungsmittelpolymerisationen sind wenig umweltfreundlich und verlangen einen hohen Aufwand bei der Lösemittelbeseitigung. Die Polymerisation wird mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% durchgeführt, das erhaltene Polymerisat wird mit einem wasserlöslichen Amin, einem weichmachenden Harz, einem carboxylgruppenhaltigen, nicht auf Acrylat basierenden Polymer und einem Vernetzungsmittel gemischt.

Im Falle des wasserlöslichen Amins wird bevorzugt ein Alkanolamin wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, N-Methylethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin eingesetzt. Das die Klebemasse weichmachende Harz ist bevorzugt ein hydrierter Kolophoniumharzester mit Methanol, Triethylenglykol oder Glycerin als Alkoholkomponente.

Die carboxylgruppenhaltigen, nicht auf Acrylat basierenden Polymere sind bevorzugt Polyester, die durch Polykondensation von Dicarbonsäuren oder ihren funktionellen Derivaten wie Anhydriden und Dialkoholen wie z. B. Ethylenglykol hergestellt wurden oder Polymere auf Polyisoprenbasis.

Als Vernetzungsmittel können vorteilhaft Metallchelate, Metallsäuren, Epoxid-, Aziridin- oder Melaminformaldehydharze zur Verbesserung der thermischen Belastbarkeit der wasserlöslichen Klebemassen eingesetzt werden.

Als "Rückgrat"-Polymer für die Haftklebemassen wird bevorzugt ein Polyacrylat verwendet, dessen Wasserlöslichkeit im alkalischen Bereich (pH größer 8) und bei erhöhter Temperatur (oberhalb 60°C) überproportional ansteigt. Eine Redispersierbarkeit des Klebebandträgers wird vorzugsweise durch Verwendung von dünnen, leicht zerfaserbaren Papieren (z. B. Teefilterpapier, Zigarettenpapier) erzielt.

Eine gute Wasserlöslichkeit stellt sich ein, wenn als Trägermaterial ein Vliesstoff verwendet wird, der wasserlösliche Fasern wie beispielsweise Calciummalginafasern oder Polyvinylalkoholfasern enthält. Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung verwendet wasserlösliche Polyvinylalkohol-, Gelatine- oder Gelatine/Glycerin-Folien als Träger.

Die DE 43 03 616 beschreibt schließlich einen druckempfindlichen, hautverträglichen Haftkleber der aus einem Gemisch folgender Komponenten besteht:

- A) 30 bis 85 Gew.-% Acrylsäureester-Acrysäure-Copolymerisat mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente des Acrylsäureesters und bezogen auf das Copolymerisat 1 bis 10 Gew.-% Acrysäure,
- B) 0 bis 30 Gew.-% Polyvinylisobutylether
- C) 0 bis 20 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniumharzesters von mehrwertigen Alkoholen mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente,
- D) 5 bis 20 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniumharzesters von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente und
- E) 0 bis 20 Gew.-% eines Terpenphenolharzes,

sowie gegebenfalls üblichen Zusatzstoffen, ausgenommen organische Isocyanate.

Die so hergestellten Haftkleber eignen sich gut zur Herstellung von ein- oder beidseitig beschichteten, selbstklebenden, flächigen Substraten, insbesondere zur Herstellung von selbstklebenden Inzisionsfolien.

Beispielsweise werden gummielastische, wasserdampfdurchlässige, hautverträgliche, 20 bis 60 µm starke Folien, insbesondere extrudierte Polyester- und Polyetheruethanfolien beschichtet, die neben den üblichen Additiven wie Hydrolyseschutzmittel, Gleitmittel und Antioxidantien noch bis zu 20% Elastomere auf Polyamidbasis enthalten.

Die so ausgerüsteten Inzisionsfolien sollen Schweiß, Blut oder Sekrete aufnehmen können, ohne Klebkraftverlust. Da diese Folien nach Gebrauch entsorgt werden, stört die Polyester- und/oder Polyurethanfolie, die noch bis zu 20% Elastomere auf Polyamidbasis enthalten kann, nicht. Schließlich sind auch spezielle, selbstklebende Flächengebilde als OP-Tape oder OP-Tuch vorgeschlagen worden, z. B. DE 196 28 268, bestehend aus einem luft- und feuchtigkeitsdurchlässigen, hautfreundlichen Textilmaterial, welches diskontinuierlich in Form von durch Siebdruck, Tiefdruck oder Flexodruck erhältlichen Haftklebemassensegmenten auf einer Seite über die gesamte Fläche des Textilenmaterials versehen ist.

Von den zahlreichen, druckempfindlichen Haftklebern für technische Klebebänder eignen sich nur relativ wenige für Hautverklebungen. Viele haften zu stark auf der Haut und verursachen Ausschläge oder Irritationen. Andere Kleber haf-ten zu schwach und lösen sich nach kurzer Zeit wieder ab, wenn sich auf der Oberfläche Schweiß gebildet hat.

Die bekannten hautverträglichen Haftkleber weisen hinsichtlich ihrer Verwendung Mängel auf, die ihre Einsatzmöglichkeiten einschränken, insbesondere hinsichtlich Klebkraft, Scherfestigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Resistenz gegenüber Blut- und Sekretfluß.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Systeme ist, daß die Klebebänder bei Verwendung von Mehrweg-OP-Abdecktüchern im Waschvorgang sich nur teilweise lösen und das Trägermaterial entweder zerfasert wird (Papiervliese) oder sich nicht auflöst (Polyester-, Polyurethanfolien) und aufwendig entfernt werden muß.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Haftklebeband der eingangs genannten Art für den speziellen Einsatz im medizinischen Bereich zu schaffen, welches frei von den oben genannten Mängeln ist. Insbesondere soll das Haftklebeband hautverträglich, physiologisch unbedenklich und problemlos sterilisierbar sein, hohe Anforderungen hinsichtlich Adhäsion, Scherfestigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit und Resistenz gegenüber Hautfeuchte/Schweiß, Blut- und Sekretfluß erfüllen und die Verwendung von Mehrwegtüchern erleichtern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Haftklebeband aus einem polymeren Trägermaterial (A) besteht, welches beidseitig mit einer Haftklebemischung (B) versehen ist. Das polymere Trägermaterial (A) weist ein Flächengewicht von 60–100 g/m² auf und enthält folgende Komponenten

- 30 a) 65 bis 75 Gew.-% C₄-C₁₂ Alkyl(meth)acrylat,
- b) 10 bis 20 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure und
- c) 5 bis 15 Gew.-% eines Vinylaromaten

Die Haftklebemasse (B) weist ein Flächengewicht von 30 bis 50 g/m² auf und besteht aus einem Gemisch von 50 bis 80 Gew.-% B1 und 20 bis 50 Gew.-% B2, wobei die Haftklebemassen B1 folgende Komponenten enthält:

- 35 d) 73 bis 85 Gew.-% eines C₄-C₁₂ Alkylacrylates,
- e) 5 bis 15 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure,
- f) 4 bis 8 Gew.-% eines Methacrylates,
- g) 0,2 bis 0,5 Gew.-% eines Di- oder Triacrylates und
- 40 h) 2 bis 4 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz und die Haftklebemasse B2 folgende Komponenten enthält
- i) 75 bis 85 Gew.-% eines C₄-C₁₂ Alkylacrylates,
- j) 10 bis 20 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure,
- k) 2 bis 6 Gew.-% eines Methacrylates und
- 45 l) 0,5 bis 2 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz

Nach einem bevorzugten Merkmal der Erfindung weist das polymere Trägermaterial (A) vorzugsweise ein Flächengewicht von 70 ± 5 g/m² auf und enthält vorzugsweise folgende Komponenten.

- 50 a) 65 bis 75 Gew.-% Butylacrylat,
- b) 10 bis 20 Gew.-% Methacrylsäure,
- c) 5 bis 15 Gew.-% Styrol und

Die Haftklebemasse B weist vorzugsweise ein Flächengewicht von 35 ± 5 g/m² auf und besteht vorzugsweise aus einem Gemisch von 75 ± 5 Gew.-% B1 und 25 ± 5 Gew.-% B2 die Haftklebemasse B1 enthält vorzugsweise die Komponenten

- 55 d) 73 bis 85 Gew.-% Butylacrylat,
- e) 5 bis 15 Gew.-% Acrylsäure
- 60 f) 4 bis 8 Gew.-% Methylmethacrylat,
- g) 0,2 bis 0,5 Gew.-% Trimethylolpropantrimethacrylat und
- h) 2 bis 4 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz mit einem nicht nachweisbaren Abietinsäuregehalt und einem Gehalt an Dehydroabietinsäure von mind. 45%.

- 65 i) 75 bis 85 Gew.-% Butylacrylat,
- j) 10 bis 20 Gew.-% Acrylsäure,

- k) 2 bis 6 Gew-% Methylmethacrylat und
 l) 0,5 bis 2 Gew-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz mit einem nicht nachweisbaren Abtsäuregehalt und einem Gehalt an Dehydroabietinsäure von mindestens 45%.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Haftklebebandes erfolgt ausgehend von wäßrigen Polymerdispersionen nach bekannten, in der Patentliteratur beschriebenen, Methoden. Die gemäß Anspruch 1 zusammengesetzten Acrylatdispersionen werden durch im wäßrigen Medien erfolgende Emulsionspolymerisation unter üblichen, bekannten Bedingungen hergestellt, wie sie z. B. in dem Buch "Methoden der organischen Chemie" von Houben-Weyl, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972, Seiten 192 bis 208 und in der Patentliteratur beschrieben sind. 5

Die erfindungsgemäßen Haftklebebänder sind vorteilhafterweise überall dort einzusetzen, wo eine Wasserresistenz während des Gebrauchs, aber eine vollständige Auflösung nach dem Gebrauch innerhalb vorgegebener oder vorhandener Aufbereitungstechnologien gefordert ist. 10

Da sie auf unterschiedlichsten Substraten, wie auf textilen Flächengebilden aus Baumwollmischgeweben, Baumwollgeweben, nicht imprägniert oder mit Fluorcarbonharz imprägniert, Mikrofilamentgeweben oder auf Laminaten aus Polyesterfasern, eine hohe spezifische Haftung aufweisen und außerdem eine hohe Hautverträglichkeit zeigen, werden sie bevorzugt für die temporäre Fixierung von Operationsabdecktüchern (Tuch gegen Tuch und Tuch gegen Haut) eingesetzt. Von besonderem Vorteil ist dabei, daß die erfindungsgemäßen Haftklebebänder unter üblichen Dampfsterilisierbedingungen sterilisierbar, während des Gebrauchs wasserresistent und nach Gebrauch unter für solche Abdecktücher üblichen Waschbedingungen in alkalischem Milieu vollständig löslich sind. Ein weiterer Vorteil ist, daß diese Haftklebebänder kein störendes Fremdmaterial (Papier/Polyesterfolie o. ä.) als Trägermaterial aufweisen, lösungsmittelfrei hergestellt wurden und lösungsmittelfrei aufgelöst werden können. Da keine Merkaptane als Regler eingesetzt wurden, sind sie außerdem schwefelfrei. 15 20

Die erfindungsgemäßen Haftklebebänder tragen damit zu einer Kostenreduzierung im Klinikbereich bei, da der Einsatz von Einwegmaterial im Operationsbereich, deren Entsorgung umweltbelastend, teuer und zeitaufwendig ist, reduziert werden kann. 25

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1-4

Herstellung von Klebebändern

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klebebänder wird zunächst aus einem Behälter eine wäßrige Dispersion des polymeren Trägermaterials (A) mittels eines Walzenrakels auf ein Silikonpapier aufgetragen und mit Heißluft getrocknet. Das Flächengewicht wurde ausgewogen. 35

Aus einem zweiten Behälter wurde eine wäßrige Dispersion einer Klebermasse (B), die vorher aus den Dispersionen B1 und B2 gemischt wurde, ebenfalls mit einem Walzenrakel auf ein Silikonpapier aufgetragen und mit Heißluft getrocknet. Das Flächengewicht wurde ausgewogen. Die auf Silikonpapier aufgetragenen Polymerfilme wurden mit 0,5 m/s durch ein Walzenpaar hindurchgeführt und bei 25 bis 50°C Walzentemperatur und einem Druck von 200 N/cm² ein fester Verbund erzeugt. 40

Der Auftrag des Klebstoffes auf die andere Seite des Trägermaterials erfolgte anschließend nach der gleichen Technologie. Das Haftklebeband wurde abschließend mit Silikonpapier als Zwischenlage aufgerollt. Das zwischenzeitlich benötigte Silikonpapier für die Klebstofffilme wurde einer Wiederverwertung zugeführt. 45

Die Zahlenangaben der Beispiele 1-4 sind in der Tabelle 1 angegeben.

Zur Beurteilung des Klebeverhalten wurden folgende Klebedaten ermittelt und beurteilt:

- die Anfangshaftung ("Quick-Stick") – gemessen nach der FINAT-Testmethode Nr. 9,
- die Permanenthaltung bzw. Ablösbarkeit der Haftklebebänder auf nicht vorbehandelten PE-Platten – gemessen nach der FINAT-Testmethode Nr. 1, Schälfestigkeit bei 180°C und einer Klemmengeschwindigkeit von 300 mm/min.
- die Scherfestigkeit auf Standardoberflächen – gemessen nach der FINAT-Testmethode Nr. 8,
- Wasserresistenz-Test:

50

Ein 4 cm langes OP-Tape Klebeband wird in Laufrichtung auf die linke obere Seite (raue mit Punkt gekennzeichnet) des kürzeren OP-Probetuches geklebt. Silikonpapier wird entfernt und die beklebte Seite auf das längere Stück OP-Probetuch auf die rechte untere Seite (glatt mit Punkt gekennzeichnet) geklebt. Mit der Finat-Anpreßrolle (2 kg) wird 2 mal in beiden Richtungen über das aufgeklebte Tuch gerollt, um einen guten Kontakt herzustellen. Nach 2 Minuten Ruhepause wird die Probe liegend mit einem S-Haken und 200 g Gewicht präpariert. Zum Zeitpunkt des Eintauchens der gesamten Probeprüffläche in das Wasser (Temperatur sollte 20–22°C betragen) wird die Stoppuhr gestartet und bis zum Abfall der Probe die Zeit gemessen. 55

60

- Klebeverhalten auf der Haut: Ein 20 cm langer Streifen wird in ein Zugkraftmeßgerät eingespannt. 7 cm dieses Streifens werden auf den Unterarm eines Probanden geklebt. Die Haut des Probanden wurde zuvor mit Isopropanol gereinigt. Die Oberflächentemperatur der Haut wird gemessen. Der Klebestreifen wird mit 300 mm/Minute senkrecht zur Haut abgezogen und die Klebkraft in N/25 mm gemessen.
- Klebeverhalten Textil/Textil: Es wird für diesen Versuch die gleiche Testanordnung wie für den Wasserresistenz-Test verwendet. Es wird jedoch kein Wasser eingesetzt und anstatt 200 g Gewichte werden 1 kg Gewichte verwendet.

65

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Beispiel 1–4

5

Ermittlung der Sterilisierbarkeit

Es wurde die Wasserdampfdurchlässigkeit gemäß DIN 53122 nach 24 Stunden bei 23°C und 85% relativer Luftfeuchtigkeit ermittelt:

10

Beispiele

Beispiele

1	2	3	4
---	---	---	---

15

Wasserdampfdurchlässigkeit g/m ²	136	138	134	136
---	-----	-----	-----	-----

20

Beispiel 5–8

25

Versuche zur Auflösung in Waschwasser

Die Haftklebebänder, hergestellt nach den Beispielen 1–4, wurden auf OP-Textilmaterialien (Mehrweg-OP-Tücher), wie Baumwollmischgewebe, Baumwollgewebe, nicht imprägniert oder mit Fluorcarbonharz imprägniert, Mikrofaser gewebe oder auf Laminate aus Polyesterfasern-/PTFE-Membranen aufgeklebt, indem 50 mm breite Streifen aufgelegt wurden und auf der mit Silikonpapier abgedeckten Seite mit einer 2 kg Gummirolle (Finat-Anpreßrolle) 2mal in beiden Richtungen über das Klebeband gerollt.

Zur Prüfung des vollständigen Ablösen/Auflösen der Haftklebebänder wurde ein einfaches Einbad – Verfahren (etwa vergleichbar mit dem Laundering-Test, wie er in PC-WO95/27016 beschrieben ist) angewandt. Die Vor- und Nachwäsche (Spülen, Trocknen) wurden nicht berücksichtigt. Um dem Waschgut im Waschprozeß eine gute Durchflutung und eine hohe Mechanik zu ermöglichen, wurde eine Beladung von 60–70% realisiert.

Ermittelt wurden die Zeiten bis zur völligen Auflösung der Haftklebebänder bei verschiedenen Temperaturen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt.

35

Beispiel 9

Die Haftklebebänder aus den Beispielen 1–4 wurden auf ihre topische Verträglichkeit getestet.

Die Untersuchung wurde als randomisierte Studie an 36 Probanden (männliche und weibliche Probanden im Alter von 20–65 Jahren) im intraindividuellen Vergleich von vier chirurgischen Klebebändern und mit Beurteilung der Befunde durch einen verblindeten Arzt durchgeführt. Proben (ca. 1,5 × 4,5 cm) alle vier Klebebänder wurden jeweils links und rechts auf die Unterarme aufgetragen, wobei eines dieser beiden Hautareale zuvor desinfiziert worden war. Die Sequenz der Prüfmuster auf der Haut war randomisiert. Nach 24 Stunden wurden die Prüfmuster von der Haut entfernt. Die Auftragsstellen wurden unmittelbar anschließend durch einen bezüglich der Randomisierung verblindeten Arzt beurteilt.

Die Applikationsdauer von 24 Stunden wurde aus sicherheitspharmakologischen Erwägungen gewählt. Nach dem 24 Stundenkontakt hafteten die Klebebänder noch fest an der Haut.

Deutliche Unterschiede zwischen einzelnen Klebebändern waren nur bei wenigen Probanden zu erkennen. Auf manchen Hautarealen war eine Hauttönung zu erkennen, die sowohl als unvollständige Abblaßung wie auch als minimale Rötung der ansonsten abgebläßten Hautfläche interpretiert werden konnte, jedoch im Rahmen dieser Prüfung als letztere gewertet wurde. In grober Näherung läßt sich die vollständig abgebläßte oder minimal gerötete Haut mit Scorewerten zwischen 0 und 5 mm gleichsetzen, eine leichte Rötung mit 5–10 mm. Die normale Hauttönung, die ja nicht für alle Probanden gleich war, entspricht etwa einem Scorewert von 10 mm auf der visuellen Analogskala.

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4	1	2	3	4
Ø Flächengewicht des Auftrages bei der Klebermasse je Seite [g/m ²]	70 ± 5	80 ± 5	95 ± 4	65 ± 5	35 ± 5	44 ± 5	40 ± 5	35 ± 5
Feststoffgehalt der Dipserions [Gew.%]	A 49	A 51	A 50	A 51	B1 63	B2 62	B1 64	B2 63
Verhältnis B1:B2 - Feststoff [Gew.%]	-	-	-	-	80	20	70	30
Zusammensetzung [Gew.%]								
Butylacrylat	68,9	75,0	65,4	74,9	83,53	85,0	75,0	73,1
Methacrylsäure	19,6	19,4	19,8	10,3	-	-	-	-
Styrol	11,5	5,6	14,8	14,8	-	-	-	-
Acrylsäure	-	-	-	-	8,27	10,1	8,6	19,8
Methylmethacrylat	-	-	-	-	4,57	4,4	4,1	3,2
Trimethylolpropantrimethacrylat	-	-	-	-	0,35	-	0,2	-
Kolophonium - Resin 731 D	-	-	-	-	3,28	0,5	2,1	2,0

Tabelle 2

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Beispiel Nr.	Finat Nr. 9 [N]	Finat Nr. 1 - PE [N]	Finat Nr. 8 [h, min]	Wasserresistenz- Test [min]	Klebeverhalten auf der Haut [N]	Textil/Textil [min]
1	20,2	26,4	7,44	120,08	7,5	134,20
2	19,6	23,2	7,21	97,13	6,8	112,35
3	18,7	21,8	8,51	86,5	4,6	98,16
4	18,2	19,8	7,49	78,4	4,2	67,52

Tabelle 3

Waschlauge Art des Waschmittels/Konzentration	pH-Wert	Haftklebeband aus Beispiel Nr.	Temperatur °C	Zeit min	Ergebnis
Silex perfekt ¹⁾ 3,5g } je Liter Wasser	10,16	1	40 70	5 15	abgelöst aufgelöst
Ozonit Super ²⁾ 1,2g alternativ Silex perfekt ¹⁾ 3,5g je Liter Wasser	10,81	2	40 70	3 14	abgelöst aufgelöst
alternativ Silex 2000 ¹⁾ 3g Ozonit super ²⁾ 1,2g } je Liter Wasser	11,2	3	40 70	3 12	abgelöst aufgelöst
Triplex forte ³⁾ 2g alternativ Pur Compactat ¹⁾ 2g Ozonit super ²⁾ 1,2g Clax Profi ¹⁾ 30g } je Liter Wasser	10,7	4	40 70	8 18	abgelöst aufgelöst
Clax Beta ³⁾ 6g alternativ Clax Levox ¹⁾ 30g je Liter Wasser	12,41	1	35	12	aufgelöst

Patentansprüche

1. Sterilisierbares, hautverträgliches Haftklebeband mit einem polymeren Trägermaterial und beidseitig mit einer druckempfindlichen Haftklebemasse **dadurch gekennzeichnet**, daß das polymere Trägermaterial (A) ein Flächen-gewicht von 60 bis 100 g/m² aufweist und folgende Komponenten enthält

- a) 65 bis 75 Gew.-% C₄-C₁₂ Alkyl(meth)acrylat,
- b) 10 bis 20 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure und

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- c) 5 bis 15 Gew.-% eines Vinylaromaten und
daß die Haftklebemasse (B) ein Flächengewicht von $30 \text{ bis } 50 \text{ g/m}^2$ aufweist und aus einem Gemisch von 50 bis 80 Gew.-% B1 und 20 bis 50 Gew.-% B2 besteht, wobei die Haftklebemassen B1 folgende Komponenten enthält:
d) 73 bis 85 Gew.-% eines C₄-C₁₂ Alkylacrylates,
e) 5 bis 15 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure,
f) 4 bis 8 Gew.-% eines Methacrylates,
g) 0,2 bis 0,5 Gew.-% eines Di- oder Triacrylates und
h) 2 bis 4 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz
und die Haftklebemasse B2 folgende Komponenten enthält
i) 75 bis 85 Gew.-% eines C₄-C₁₂ Alkylacrylates,
j) 10 bis 20 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure,
k) 2 bis 6 Gew.-% eines Methacrylates und
l) 0,5 bis 2 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz
2. Sterilisierbares hautverträgliches Haftklebeband gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Trägermaterial (A) vorzugsweise ein Flächengewicht von $70 \pm 5 \text{ g/m}^2$ aufweist und vorzugsweise folgende Komponenten enthält
a) 65 bis 75 Gew.-% Butylacrylat,
b) 10 bis 20 Gew.-% Methacrylsäure,
c) 5 bis 15 Gew.-% Styrol und
daß die Haftklebemasse (B) vorzugsweise ein Flächengewicht von $35 \pm 5 \text{ g/m}^2$ aufweist und vorzugsweise aus einem Gemisch von 75 ± 5 Gew.-% B1 und 25 ± 5 Gew.-% B2 besteht, wobei die Haftklebemasse B1 vorzugsweise folgende Komponenten enthält:
d) 73 bis 85 Gew.-% Butylacrylat,
e) 5 bis 15 Gew.-% Acrylsäure
f) 4 bis 8 Gew.-% Methylmethacrylat,
g) 0,2 bis 0,5 Gew.-% Trimethylopropantrimethacrylat und
h) 2 bis 4 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz mit einem nicht nachweisbaren Abietinsäuregehalt und einem Gehalt an Dehydroabietinsäure von mind. 45% und die Haftklebemasse B2 vorzugsweise folgende Komponente enthält:
i) 75 bis 85 Gew.-% Butylacrylat,
j) 10 bis 20 Gew.-% Acrylsäure,
k) 2 bis 6 Gew.-% Methylmethacrylat und
l) 0,5 bis 2 Gew.-% eines hydrierten Kolophoniums auf Basis von Balsamharz oder Tallharz mit einem nicht nachweisbaren Abietinsäuregehalt und einem Gehalt an Dehydroabietinsäure von mindestens 45%.
3. Sterilisierbares, hautverträgliches Haftklebeband nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es in wäßrigem, alkalischem Milieu rückstandsfrei auflösbar ist.
4. Sterilisierbares, hautverträgliches Haftklebeband nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Haftklebeband in Rollenform mit Silikonpapier als Abdeckung konfektioniert wird.

40

45

50

55

60

65

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**